

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-295216

(43)Date of publication of application : 09.11.1993

(51)Int.Cl.

C08L 33/12
C08L 53/02

(21)Application number : 04-121364

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 15.04.1992

(72)Inventor : OGAWA ATSUHISA
TAKAMATSU HIDEO

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the thermoplastic resin composition maintaining the properties of an acrylic resin such as weather resistance, surface hardness and transparency and further having properties such as flexibility, processability and low temperature characteristics.

CONSTITUTION: The thermoplastic resin composition is produced by blending an acrylic resin with a hydrogenated product of a terpolymer composed of a block comprising an aromatic vinyl monomer and a block comprising isoprene and/or butadiene and having a number-average molecular weight of 30000-70000.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.03.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 22.03.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成11年(1999)11月26日

【公開番号】特開平5-295216

【公開日】平成5年(1993)11月9日

【年通号数】公開特許公報5-2953

【出願番号】特願平4-121364

【国際特許分類第6版】

C08L 33/12 LJC

53/02 LLY

【F1】

C08L 33/12 LJC

53/02 LLY

【手続補正書】

【提出日】平成11年3月29日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】 (A): アクリル系樹脂、および

(B): a-b-a構造(式中aは芳香族ビニル単量体からなるブロックであり、bはイソブレンまたはイソブレンとブタジエンの混合物からなる重合体を水素添加してなる重合体ブロックである)を有する3元ブロック共重合体において、

(i) 各々のaブロックの数平均分子量が3000~15000、

(ii) ブロック共重合体中のaブロックの含有量が15~35重量%、

(iii) bブロックを構成するイソブレンとブタジエンの重量比が40/60以上、100/0以下、

(iv) ブロック共重合体の数平均分子量が30000~70000である熱可塑性ブロック共重合体の水添物を、 $(A)/(B)=10/90\sim90/10$ の重量比で含有する熱可塑性樹脂組成物。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】一方、塩化ビニル系ポリマーは、オレフィン系ポリマーと並んで安価でかつ広い用途に使用されるポリマーで、可塑剤の量により硬度、力学物性をコントロールすることができるため、実際に高硬度、透明性を要求されるアクリル樹脂と競合する分野から、低硬度、柔軟性を要求されるポリオレフィンの分野に至る多くの材料に利用され、その低コスト性から有利性を発揮して

きた。ところが、塩化ビニル系ポリマーは元来加工性が悪く、多くの可塑剤を必要とする。その可塑剤は経時変化により表面に析出する現象(ブリードアウト)の問題を抱えている。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】また、このポリマーは加熱により分解してハロゲン含有生成物を生成し、そのためにリサイクルすることが現実的に困難であることからその代替が求められている。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】

【発明が解決しようとする課題】そこでアクリル系樹脂とオレフィン系ポリマーを複合化できれば、アクリル系樹脂の持つ表面硬度などの表面特性、耐候性、発色性などを保持しつつ、これにさらにオレフィン系ポリマーの持つ柔軟性、加工性、低温特性などの性質を付与することができ、リサイクル性のある材料が得られるはずである。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】しかし本発明の目的は、アクリル系樹脂の持つ表面硬度などの表面特性、耐候性、透明感などを保持しつつ、これに柔軟性、低温特性などの性質を付与

した新規な熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】すなわち本発明によれば、(A) アクリル系樹脂、および (B) $a-b-a$ 構造 (式中 a は芳香族ビニル単量体からなるブロックであり、 b はイソブレンまたはイソブレンとブタジエンの混合物からなる重合体を水素添加してなる重合体ブロックである) を有する3元ブロック共重合体において、(i) 各々の a ブロックの数平均分子量が3000~15000、(ii) ブロック共重合体中の a ブロックの含有量が15~35重量%、(iii) b ブロックを構成するイソブレンとブタジエンの重量比が40/60以上、100/0以下、(iv) ブロック共重合体の数平均分子量が30000~70000である熱可塑性ブロック共重合体の水添物を、
(A)/(B)=10/90~90/10の重量比で含有する熱可塑性樹脂組成物が提供される。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正内容】

【0013】(B) 成分として用いられる飽和熱可塑性エラストマーは、芳香族ビニル単量体からなるブロック a と、イソブレンまたはイソブレンとブタジエンの混合物からなる重合体を水素添加してなる重合体ブロックであり、イソブレンとブタジエンの重量比が40/60~100/0の範囲にあるブロック b から構成される。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【0019】該飽和熱可塑性エラストマーは、例えば、通常行われる有機アルカリ金属触媒を用いるアニオンリビング重合などによりポリマーを得、ついでこれを水添することによって得られる。例えば、 n -ブチルリチウム、 s -ブチルリチウムなどのアニオン重合開始剤を用いてヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの飽和脂肪族炭化水素化合物、またはベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物を溶媒に用いて30から60℃の温度条件下で、芳香族ビニル単量体をアニオン重合させることによりリビングポリマーを製造し、続いてイソブレン、ブタジエンなどの共役ジエン系単量体を系内に滴下してブロック共重合を行い、さらに再び芳香族ビニル単量体を系内に滴下して3元ブロック共重合体を製造する。また、上記と同様の条件下にて、芳香族

ビニル単量体、続いてイソブレン、ブタジエンなどの共役ジエン系単量体を系内に滴下して2元ブロック共重合体のリビングポリマーを製造し、これを1, 2-ジブロモエタン、1, 4-ジブロモブタン、1, 4-ジクロロベンゼンなどのジハロゲン化合物や、四塩化錫などの錫化合物などによってカップリング処理することでも3元ブロックポリマーを得ることができる。あるいは重合開始剤に1, 4-ジリチオブタン、ジリチオナフタレンなどの2官能性アニオン重合開始剤を用いると、共役ジエン系単量体、続いて芳香族ビニル単量体の順に添加することで3元ブロック共重合体が製造される。重合を行う際に、共触媒としてジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類、トリエチルアミン、 N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、 N -メチルモルホリンなどのアミン類等ルイス塩基を、重合触媒の金属カチオンのモル数に対して概ね0.1~1000倍の範囲で用いた場合は、イソブレン及び/又はブタジエンからなるブロックセグメントのミクロ構造が変化し、ビニル結合を含有するようになる。このビニル構造単位が40%以上になると室温付近にガラス転位温度を持つようになり、室温付近での制振性能を付与することができる(特開平2-102212号公報)。そして3元ブロック共重合体が所望の分子量に達したところで、必要に応じてアルコール類、カルボン酸類、水などの活性水素化合物を添加して重合を停止する。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正内容】

【0020】続いて、得られた共重合体を水添することで該飽和熱可塑性エラストマーを製造する。水添触媒としては均一系触媒、または不均一系触媒を用いることができる。均一系触媒を用いる場合、有機遷移金属触媒(例えばニッケルアセチルアセトナート、コバルトアセチルアセトナート、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルトなど)とアルミニウム、アルカリ金属、アルカリ土類金属などの金属アルキル化物との組合せによるチーグラ触媒などを、水添に供される重合体の二重結合当り0.01~0.1mol %程度使用する。水添反応は常温~150℃、常圧~50kg/cm²の水素圧下で行われ、約1~50時間で終了する。反応終了後、容器中に酸性の水を加え、激しく攪拌させることで水添触媒を水中に溶解させる。相分離している2相のうちの水相を除去し、さらに溶媒を留去することで、目的の飽和熱可塑性エラストマーを得る。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】不均一触媒を用いる場合、ニッケル、コバルト、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、白金などを単独もしくはこれらをシリカ、ケイソウ土、アルミナ、活性炭などに担持して用い、その量は水添前の重合体重量に対して0.5～10重量%が適当である。これを重合反応液に加える。また、この際、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類も混合溶媒として用いることができる。水添反応は常温～250℃、常圧～200kg/cm²の水素圧下で行われ、約1～50時間で終了する。反応終了後、容器から反応生成物を取り出し、触媒を濾別し、得られた濾液から溶媒を留去することで、目的の飽和熱可塑性エラストマーを得る。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】このようにして得られた(A)成分と(B)成分を重量比で10/90～90/10の範囲で物理的な混合方法によって混合し、所望の柔軟性に富み、加工性、耐候性に優れた、透明感を有する熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。さらに、該組成物に対してさらに高い耐候性が要求される場合は(A)成分と(B)成分の重量比で25/75～90/10の範囲の組合せがより好ましい。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】組成物を構成する各成分の混合の方法は従来の慣用の方法で行うことができ、その方法に得に制限はない。例えば通常の押出機、ニーダーなどの熔融混練機によって熔融状態で混合する方法で行うことができる。またその際、(A)および(B)の各成分を同時に熔融混練してもよく、またあらかじめ任意の選択によって一方を熔融混練した物に対して残りの成分を添加して熔融混練してもよい。この際、各原料樹脂が熔融流動する温度以上で、しかも劣化を起こさない範囲の温度で混練することが必要であり、具体的には150～300℃の範囲であるが、より好適には180～280℃で行われる。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】飽和熱可塑性エラストマー(1)の製造
攪拌機及び滴下漏斗の付属した耐圧反応容器にシクロヘキサン500部及びs-ブチルリチウム12部を仕込み、50℃に昇温して、滴下漏斗よりスチレン60部を連続的に仕込み、次いでイソブレン280部を連続的に仕込み、その後スチレン60部を連続的に仕込んで7時間重合を行った。その後反応系の雰囲気を水素で置換し、ケイソウ土担持ニッケル触媒を20部加えて15kg/cm²の水素圧下、150℃で7時間反応させた。反応生成物をシクロヘキサンで希釈して触媒を濾別し、次いで濾液を減圧下で濃縮乾燥して飽和熱可塑性エラストマー(1)を得た。NMRによりスチレン-水添イソブレン-スチレンの3元ブロック共重合体であること、およびスチレン含有量が30.8%であることを確認した。またGPCの分析から、スチレンブロックの数平均分子量は5,400、水添イソブレンブロックの数平均分子量は24,300、全体の数平均分子量は35,100であった。ヨウ素価による水添率は93.2%で、NMRによるベンゼン環の水添率は0.7%であった。メルトフローレートは230℃、2.16kg荷重で75.4g/10分であった。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正内容】

【0028】飽和熱可塑性エラストマー(2)の製造
攪拌機及び滴下漏斗の付属した耐圧反応容器にシクロヘキサン500部及びs-ブチルリチウム9部を仕込み、50℃に昇温して、滴下漏斗よりスチレン60部を連続的に仕込み、次いでイソブレン280部を連続的に仕込み、その後スチレン60部を連続的に仕込んで10時間重合を行った。その後反応系の雰囲気を水素で置換し、ケイソウ土担持ニッケル触媒を30部加えて15kg/cm²の水素圧下、150℃で10時間反応させた。反応生成物をシクロヘキサンで希釈して触媒を濾別し、次いで濾液を減圧下で濃縮乾燥して飽和熱可塑性エラストマー(2)を得た。NMRによりスチレン-水添イソブレン-スチレンの3元ブロック共重合体であること、およびスチレン含有量が31.5%であることを確認した。またGPCの分析から、スチレンブロックの数平均分子量は10,300、水添イソブレンブロックの数平均分子量は44,500、全体の数平均分子量は65,100であった。ヨウ素価による水添率は98.0%で、NMRによるベンゼン環の水添率は0.8%であった。メルトフローレートは230℃、2.16kg荷重で6.5g/10分であった。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正内容】

【0029】飽和熱可塑性エラストマー（3）の製造
 攪拌機及び滴下漏斗の付属した耐圧反応容器にシクロヘキサン500部及びs-ブチルリチウム4.5部を仕込み、50℃に昇温して、滴下漏斗よりスチレン20部を連続的に仕込み、次いでイソブレン273部を連続的に仕込み、その後にスチレン20部を連続的に仕込んで8時間重合を行った。その後反応系の雰囲気水を水素で置換し、ケイソウ土担持ニッケル触媒を20部加えて15kg/cm²の水素圧下、150℃で10時間反応させた。反応生成物をシクロヘキサンで希釈して触媒を濾別し、次いで濾液を減圧下で濃縮乾燥して飽和熱可塑性エラストマー（3）を得た。NMRによりスチレン-水添イソブレン-スチレンの3元ブロック共重合体であること、およびスチレン含有量が12.8%であることを確認した。またGPCの分析から、スチレンブロックの数平均分子量は7,900、水添イソブレンブロックの数平均分子量は107,600、全体の数平均分子量は123,400であった。ヨウ素価による水添率は95.6%で、NMRによるベンゼン環の水添率は1.2%であった。メルトフローレートは230℃、2.16kg荷重で0.18g/10分であった。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

飽和熱可塑性エラストマー	1	2	3	4
スチレン含有量（重量%）	30.8	31.5	12.8	24.8
スチレン分子量	5400	10300	7900	7700
全分子量	35100	65100	123400	117400
分子量分布	1.12	1.18	1.22	1.28
メルトフローレート （g/10分） （230℃、2.16kg）	75.4	6.5	0.18	0.55

【実施例1～3、比較例1～2】アクリル樹脂、飽和熱可塑性エラストマーをミキサーにて表2に示す組成で混合し、窒素雰囲気下、200℃、200rpmの2軸押出機中に供給、熔融混合した。得られた混合物を射出成形機で各種試験片に成形して測定した物性を表2に示す。

【手続補正18】

【補正内容】

【0030】飽和熱可塑性エラストマー（4）の製造
 攪拌機及び滴下漏斗の付属した耐圧反応容器にブタジエン75部、シクロヘキサン500部及びs-ブチルリチウム4.5部を仕込み、50℃に昇温して、滴下漏斗よりスチレン25部を連続的に仕込み、次いでブタジエン75部を連続的に仕込み、その後にスチレン25部を連続的に仕込んで8時間重合を行った。その後反応系の雰囲気水を水素で置換し、ケイソウ土担持ニッケル触媒を20部加えて15kg/cm²の水素圧下、150℃で13時間反応させた。反応生成物を熱キシレンで希釈して触媒を濾別し、次いで濾液を減圧下で濃縮乾燥して飽和熱可塑性エラストマー（4）を得た。NMRにより水添ブタジエン-スチレン-水添ブタジエン-スチレンの4元ブロック共重合体である、およびスチレン含有量が24.8%であることを確認した。またGPCの分析から、スチレンブロックの数平均分子量は7,700、水添ブタジエンブロックの数平均分子量は51,000、全体の数平均分子量は117,400であった。ヨウ素価による水添率は93.1%で、NMRによるベンゼン環の水添率は1.7%であった。メルトフローレートは230℃、2.16kg荷重で0.55g/10分であった。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】

【表1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】

【表2】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
(A) 成分	アクリル樹脂 * (部)	50	50	70	50	50
(B) 成分	飽和熱可塑性 エラストマー (部)	50	50	30	50	50
(B) 成分	飽和熱可塑性 エラストマー (種類)	1	2	1	3	4
引張弾性率 (kg/cm ²)		1200	4300	11200	13400	14100
引張破断強度 (kg/cm ²)		200	230	250	120	90
引張破断伸び (%)		120	100	40	20	10
硬 度	(JIS硬度-A)	88	90			
	(JIS硬度-D)		40	89	75	67
耐油性 ** (外観目視)		△	○	○	△	△
鉛筆擦傷性		HB	H	H	B	2B
層間剥離		なし	なし	なし	あり	あり
平均分散粒子径 (μm)		≤ 0.1	≤ 1	≤ 1	2.5	4

* アクリル樹脂：バラベットG（クラレ製）

** 耐油性：損傷無 ○＞△＞× 損傷大

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-295216

(43)公開日 平成5年(1993)11月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 33/12	L J C	7921-4J		
53/02	L L Y	7142-4J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-121364

(22)出願日 平成4年(1992)4月15日

(71)出願人 000001085

株式会社クラレ
岡山県倉敷市酒津1621番地

(72)発明者 小川 敦久
茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会
社クラレ内

(72)発明者 高松 秀雄
茨城県鹿島郡神栖町東和田36番地 株式会
社クラレ内

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 アクリル系樹脂の持つ耐候性、表面硬度、透明感などの性質を保持したままで、これにさらに柔軟性、加工性、低温特性などの性質を付与した熱可塑性樹脂組成物を提供する。

【構成】 アクリル系樹脂に対して、芳香族ビニル単量体からなるブロックと、イソブレン及び／又はブタジエンからなるブロックから構成される数平均分子量30000～70000の3元ブロック共重合体の水添物を配合する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) : アクリル系樹脂、および

(B) : $a-b-a$ 構造 (式中aは芳香族ビニル単量体からなるブロックであり、bはイソプレン-ブタジエン共重合体の部分的もしくは完全な水素化ブロックである) を有する3元ブロック共重合体において、

(i) 各々のaブロックの数平均分子量が3000~15000、

(ii) ブロック共重合体中のaブロックの含有量が15~35重量%、

(iii) bブロックを構成するイソプレンとブタジエンの重量比が40/60以上、100/0以下、

(iv) ブロック共重合体の数平均分子量が30000~70000であり、かつゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布が1.20以下である熱可塑性ブロック共重合体の水添物を(A)/(B)=10/90~90/10の重量比で含有する熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 (B)成分である熱可塑性ブロック共重合体の水添物の230℃、2.16kg荷重におけるメルトフローレートが5~100g/10分である請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、柔軟性に富み、加工性、耐候性に優れた、透明感を有する熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 オレフィン系樹脂やオレフィン系エラストマーは、その柔軟性、押出加工性等を利点として単独で、あるいはその他の熱可塑性エラストマー、柔軟化剤等を配合してなる組成物として成形材料に使用されてきた。例えば自動車のバンパー、コンソールパネル表面などの成形材料であるが、極性基を持たないために塗装性、印刷性、着色時の発色性に劣り、加工する際に色の種類を選べないのが実状である。また、柔軟性と相反して表面硬度が低く、耐擦傷性などに劣るなどの問題もある。しかし最近の環境問題への関心の高まりによってリサイクル性のある材料が注目を浴びようになり、オレフィン系ポリマーに関してもその改良の研究が鋭意検討されている。

【0003】 これに比べて、成形材料として使用されるアクリル系樹脂はその特長である透明性、発色性、耐候性、表面硬度などの特性を生かして各種材料に用いられている。特に発色性の良い耐候性樹脂として、屋外で利用されることも多く、窓ガラス用途、蛍光灯カバーなどの透明感のある材料などに利用されている。また加熱すると分解して単量体になるために、リサイクル性のある材料としての研究も行われている。しかしながらアクリル樹脂は一般に柔軟性に乏しく、衝撃強度が低いため、

柔軟性を改良する目的で多くの研究がなされている。

【0004】 これらの両方の樹脂が特徴として有する物性のある程度満足させられる樹脂として、ABS樹脂、耐衝撃性アクリル樹脂などがあるが、どちらも耐衝撃性を付与するためのゴム成分がその主鎖中に化学的に不安定な二重結合を有するために耐候性に劣ることが知られている。その耐候性を満足させるためにAES樹脂、アクリル酸エステル系ゴムを分散させたアクリル樹脂などが検討されているが、物性とコストのバランスから使用される用途が限定されている。

【0005】 一方、塩化ビニル系ポリマーは、オレフィン系ポリマーと並んで安価でかつ広い用途に使用されるポリマーで、可塑剤の量により硬度、力学物性をコントロールすることができるため、実際に高硬度、透明性を要求されるアクリル樹脂と競合する分野から、低硬度、柔軟性を要求されるポリオレフィンの分野に至る多くの材料に利用され、その低コスト性から有利性を発揮してきた。ところが、塩化ビニル系ポリマーは元来加工性が悪く、多くの可塑剤を必要とする。その可塑剤は経時変化により表面に析出する現象(ブリードアウト)の問題を抱えている。またこのポリマーは加熱により分解してハロゲン含有生成物を生成し、そのためにリサイクルすることが現実的に困難であることからその代替が求められている。

【0006】 そこでアクリル系樹脂とオレフィン系ポリマーを複合化できれば、アクリル樹脂の持つ表面硬度などの表面特性、耐候性、発色性などを保持しつつ、これにさらにオレフィン系ポリマーの持つ柔軟性、加工性、低温特性などの性質を付与することができ、リサイクル性のある材料が得られるはずである。

【0007】 ところが、従来のスチレン系飽和熱可塑性エラストマーとアクリル系樹脂の混和性は低く、かかる目的の用途で組成物を製造すると層間剥離の発生や、失透、機械的強度の低下を避けることができず、良好な成形物を製造するに至っていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかして本発明の目的は、アクリル樹脂の持つ表面硬度などの表面特性、耐候性、透明感などを保持しつつ、これに柔軟性、低温特性などの性質を付与した新規な熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らの検討の結果、上記課題は、アクリル系樹脂に対して熱可塑性エラストマーとして特定の分子構造と分子量を有する、芳香族ビニル単量体からなるブロックと、イソプレンの単独あるいはイソプレン及びブタジエンの両者からなるブロックから構成される飽和熱可塑性エラストマーを特定の割合で配合することにより解決されることが見出された。

【0010】すなわち本発明によれば、(A) アクリル系樹脂、および (B) a-b-a 構造 (式中 a は芳香族ビニル単量体からなるブロックであり、b はイソプレン-ブタジエン共重合体の部分的もしくは完全な水素化ブロックである) を有する3元ブロック共重合体において、(i) 各々のaブロックの数平均分子量が3000~15000、(ii) ブロック共重合体中のaブロックの含有量が15~35重量%、(iii) bブロックを構成するイソプレンとブタジエンの重量比が40/60以上、100/0以下、(iv) ブロック共重合体の数平均分子量が30000~70000であり、かつゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる分子量分布が1.20以下である熱可塑性ブロック共重合体の水添物を(A)/(B)=10/90~90/10の重量比で含有する熱可塑性樹脂組成物が提供される。

【0011】以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】本発明において、(A) 成分として用いられるアクリル系樹脂は、メタクリル酸メチルの単独のポリマー、あるいはメタクリル酸メチルを主成分として他の共重合性を有する単量体を少量共重合させたコポリマーであり、製造方法には特に制限はない。用いられる共重合成分としては、アクリル酸、アクリル酸金属塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸s-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル類、メタクリル酸、メタクリル酸金属塩、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸s-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸シクロヘキシルなどのメタクリル酸エステル類、酢酸ビニルなどの酢酸エステル類、スチレン、 α -メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物、無水マレイン酸、マレイン酸モノ、及びジアルキルエステル類、N-フェニルマレイミドなどのマレイミド類などが挙げられ、これらは1種以上を任意の組合せで、かつ任意の比率で使用することができる。メタクリル酸メチルとの共重合比率は、アクリル樹脂の持つ性質を大きく変化させないことが必要で、具体的には0.01~30重量%程度の使用が可能である。

【0013】(B) 成分として用いられる飽和熱可塑性エラストマーは、芳香族ビニル単量体からなるブロックaと、イソプレン-ブタジエン共重合体の部分的もしくは完全な水素化ブロックであり、イソプレンとブタジエンの重量比が40/60~100/0の範囲にあるブロックbから構成される。

【0014】ここで用いられる芳香族ビニル単量体は、スチレン、 α -メチルスチレンなどであり、これらは単独で、もしくは2種以上を組み合わせ使用することができる。芳香族ビニル単量体からなるブロックaは、数平均分子量が3000~15000の範囲にあることが

必要であり、さらに該ブロックaはブロックbとの合計重量に対する割合で15~35重量%の範囲にあることが必要である。また、ブロックaは(B)の分子量変化に対して均一に含まれる、つまり明確に3元ブロック構造で、かつ双方のブロックaの分子量が均等であることが重要である。これら要件を満たすことにより初めて

(A) 成分との混和性が得られ、目的の熱可塑性樹脂組成物として良好な機械的強度、透明感などが得られる。

【0015】ブロックbにおいて、イソプレンとブタジエンは両者をイソプレン/ブタジエンの重量比で40/60~100/0、より好ましくは50/50~100/0の比率で使用でき、その分子鎖の一次構造はランダム、及びブロックのどちらの構造でも目的に合わせて使用することができる。イソプレンはブタジエンに比べてメチル基の分岐を有するために分子運動性がブタジエンのそれに比べて高いので、イソプレンの比率が高いものはより柔軟な、またブタジエンの比率が高いものはより硬いエラストマーとしての性質を持つため、任意の選択によってエラストマーの性質を決定することが可能である。しかしながらこの範囲を逸脱する場合においては

(A) 成分との組成物において所望する良好な混和性、機械的強度が得られない。またこのブロックセグメントの耐熱性、耐候性を向上させるために不飽和二重結合に対して水添を行うが、ガラス転位温度がほとんど変化しないために熱可塑性の性質を保持することができる。所望の耐熱性、耐候性を満足させるためには水添率は70%以上であることが好ましい。ブロックa、およびブロックbのそれぞれがこれらの要件をすべて満たすことにより、初めて(B)成分である飽和熱可塑性エラストマーの(A)成分であるアクリル系樹脂に対する混和性が向上し、かつ良好な機械的強度が得られる。

【0016】さらに、前述の要件を満たしたブロックa、及びブロックbから構成される熱可塑性エラストマーは数平均分子量が30000~70000の範囲にあることが必要である。また(B)のブロック構造がa-b-aの3元ブロック構造になっていることにより、ブロックaが形成するドメインが擬似架橋点となって組成物としての機械的な強度を発揮することができる。これらの要件をすべて満たすことによって、(B)成分である飽和熱可塑性エラストマーの熱可塑性が発揮され、

(A)成分に対する混和性が向上し、かつ(A)成分と(B)成分から構成される組成物として良好な機械的強度、成形加工性が得られる。これらの満たすべき要件が前述の範囲から逸脱する場合、所望する(A)成分であるアクリル系樹脂に対する混和性が得られず、組成物としての機械的強度が低下する。

【0017】以上に述べたように(B)成分を構成する全ての要件は、目的の熱可塑性組成物を得るために必要であり、いずれかの要件を1つでも満たさない場合は所望する良好な混和性、機械的強度、成形加工性、透明感

などの目的を達成することができない。

【0018】また前述の要件を満たす該飽和熱可塑性エラストマーは、メルトフローレートが230℃、2.16kg荷重において5~100g/10分のものが好適に用いられ、さらには5~80g/10分の範囲にあるものがより好ましい。

【0019】該飽和熱可塑性エラストマーを合成する方法は、通常行われる有機アルカリ金属触媒を用いるアニオンリビング重合などによりポリマーを得、ついでこれを水添することによって得られる。例えば、*n*-ブチリチウム、*s*-ブチリチウムなどのアニオン重合開始剤を用いてヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの飽和脂肪族炭化水素化合物、またはベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素化合物を溶媒に用いて30から60℃の温度条件下で、芳香族ビニル単量体をアニオン重合させることによりリビングポリマーを製造し、続いてイソブレン、ブタジエンなどの共役ジエン系単量体を系内に滴下してブロック共重合を行い、さらに再び芳香族ビニル単量体を系内に滴下して3元ブロック共重合体を製造する。また、上記と同様の条件下にて、芳香族ビニル単量体、続いてイソブレン、ブタジエンなどの共役ジエン系単量体を系内に滴下して2元ブロック共重合体のリビングポリマーを製造し、これを1, 2-ジブロモエタン、1, 4-ジブロモブタン、1, 4-ジクロロベンゼンなどのジハロゲン化合物や、四塩化錫などの錫化合物などによってカップリング処理することでも3元ブロックポリマーを得ることができる。あるいは重合開始剤に1, 4-ジリチオブタン、ジリチオナフタレンなどの2官能性アニオン重合開始剤を用いると、共役ジエン系単量体、続いて芳香族ビニル単量体の順に添加することで3元ブロック共重合体が製造される。重合を行う際に、共触媒としてジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類、トリエチルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N-メチルモルホリンなどのアミン類等ルイス塩基を、重合触媒の金属カチオンのモル数に対して概ね0.1~1000倍の範囲で用いた場合は、イソブレン及び/又はブタジエンからなるブロックセグメントのミクロ構造が変化し、ビニル結合を含有するようになる。このビニル構造単位が40%以上になると室温付近にガラス転位温度を持つようになり、室温付近での制振性能を付与することができる(特開平2-102212号公報)。そして3元ブロック共重合体が所望の分子量に達したところでアルコール類、カルボン酸類、水などの活性水素化合物を添加して重合を停止する。

【0020】続いて、得られた共重合体を水添することで該飽和熱可塑性エラストマーを製造する。水添触媒と

しては均一系触媒、または不均一系触媒を用いることができる。均一系触媒を用いる場合、有機遷移金属触媒(例えばニッケルアセチルアセトナート、コバルトアセチルアセトナート、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルなど)とアルミニウム、アルカリ金属、アルカリ土類金属などの金属アルキル化物との組合せによるチーグラ触媒などを、水添に供される重合体の二重結合当り0.01~0.1mol%程度使用する。水添反応は常温~150℃、常圧~50kg/cm²の水素圧下で行われ、約1~50時間で終了する。反応終了後、容器中に酸性の水を加え、激しく攪拌させることで水添触媒を水中に溶解させる。相分離している2相のうちの水相を除去し、さらに溶媒を留去することで、目的の飽和熱可塑性エラストマーを得る。

【0021】不均一触媒を用いる場合、ニッケル、コバルト、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、白金などを単独もしくはこれらをシリカ、ケイソウ土、アルミナ、活性炭などに担持して用い、その量は重合体重量に対して0.5~10重量%が適当である。これを重合反応液に加える。また、この際、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類も混合溶媒として用いることができる。水添反応は常温~250℃、常圧~200kg/cm²の水素圧下で行われ、約1~50時間で終了する。反応終了後、容器から反応生成物を取り出し、触媒を濾別し、得られた濾液から溶媒を留去することで、目的の飽和熱可塑性エラストマーを得る。

【0022】このようにして得られた(A)成分10~90重量%、及び(B)成分90~10重量%を物理的な混合方法によって混合し、所望の柔軟性に富み、加工性、耐候性に優れた、透明感を有する熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。さらに、該組成物に対してさらに高い耐候性が要求される場合は(A)成分/(B)成分の重量比で25/75~90/10の範囲の組合せがより好ましい。

【0023】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、補強剤、充填剤、顔料などの各種添加剤を任意に含有することができる。その例を示すならば、例えばカーボンブラック、マイカ、ガラス繊維、炭素繊維などの補強剤、アルミナ、タルク、ゼオライト、フェライト、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウムなどの充填剤、染料、顔料、難燃剤、紫外線吸収剤、その他機能性添加剤として用いられる有機系、または無機系添加剤などである。またその添加量は一般に用いられる量の範囲であり、例えば全樹脂組成物100重量部に対して0.001~50重量部、または場合によりこれ以上の量を用いることができる。さらに本発明の熱可塑性樹脂組成物は、所望によりポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類、ポリブテン、ポリイソブチレン、プロセスオイル等のオレフィン系可塑剤を、物性を損なうことのない範囲

で含有することができる。

【0024】組成物を構成する各成分の混合の方法は従来の慣用の方法で行うことができ、その方法に得に制限はない。例えば通常の押出機、ニーダーなどの熔融混練機によって熔融状態で混合する方法で行うことができる。またその際、(A)および(B)の各成分を同時に熔融混練してもよく、またあらかじめ任意の選択によって一方を熔融混練した物に対して残りの成分を添加して熔融混練してもよい、樹脂温は各原料樹脂が熔融流動する温度以上で、しかも劣化を起こさない範囲の温度で混練することが必要であり、具体的には150~300℃の範囲であるが、より好適には180~280℃で行われる。

【0025】

【実施例】次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、各実施例における部は重量部を表す。また各物性は次に示す方法によって求めた。

(1) 引張物性試験：JISK-7113に準拠、ダンベル2号試験片を用いて測定した。

(2) 硬度：ASTMD-2240、またはJISK-6301に準拠して測定した。

(3) 耐油性試験：室温でJIS2号オイル中に120時間浸漬し、外観の変化を評価した。

(4) 鉛筆擦傷性：JISK-5400に準拠した方法、装置により擦傷性を評価した。

(5) 層間剥離：射出成形試験片を屈曲し、目視にて評価した。

(6) 分散状態：液体窒素中にて冷却した試験片を破断し、その破断面を走査型電子顕微鏡にて観察、分散粒子径を測定して評価した。

【0026】なお本発明に用いる飽和熱可塑性エラストマーは以下のようにして製造した。

【0027】飽和熱可塑性エラストマー(1)の製造
攪拌機及び滴下漏斗の付属した耐圧反応容器にシクロヘキサン500部及びs-ブチルリチウム12部を仕込み、50℃に昇温して、滴下漏斗よりスチレン60部を連続的に仕込み、次いでイソブレン280部を連続的に仕込み、その後にスチレン60部を連続的に仕込んで7時間重合を行った。その後反応系を水素で置換し、ケイソウ土担持ニッケル触媒を20部加えて15kg/cm²の水素圧下、150℃で7時間反応させた。反応生成物をシクロヘキサンで希釈して触媒を濾別し、次いで濾液を減圧下で濃縮乾燥して飽和熱可塑性エラストマー(1)を得た。NMRによりスチレン-水添イソブレン-スチレンの3元ブロック共重合体であることを確認し、スチレン含有量は30.8%であった。またGPCの分析から、スチレンブロックの数平均分子量は5,400、イソブレンブロックの数平均分子量は24,300、全体の数平均分子量は35,100であった。ヨウ素価による水添率は93.2%で、NMRによるベンゼン環の水

添率は0.7%であった。メルトフローレートは230℃、2.16kg荷重で75.4g/10分であった。

【0028】飽和熱可塑性エラストマー(2)の製造
攪拌機及び滴下漏斗の付属した耐圧反応容器にシクロヘキサン500部及びs-ブチルリチウム9部を仕込み、50℃に昇温して、滴下漏斗よりスチレン60部を連続的に仕込み、次いでイソブレン280部を連続的に仕込み、その後にスチレン60部を連続的に仕込んで10時間重合を行った。その後反応系を水素で置換し、ケイソウ土担持ニッケル触媒を30部加えて15kg/cm²の水素圧下、150℃で10時間反応させた。反応生成物をシクロヘキサンで希釈して触媒を濾別し、次いで濾液を減圧下で濃縮乾燥して飽和熱可塑性エラストマー(2)を得た。NMRによりスチレン-水添イソブレン-スチレンの3元ブロック共重合体であることを確認し、スチレン含有量は31.5%であった。またGPCの分析から、スチレンブロックの数平均分子量は10,300、イソブレンブロックの数平均分子量は44,500、全体の数平均分子量は65,100であった。ヨウ素価による水添率は98.0%で、NMRによるベンゼン環の水添率は0.8%であった。メルトフローレートは230℃、2.16kg荷重で6.5g/10分であった。

【0029】飽和熱可塑性エラストマー(3)の製造
攪拌機及び滴下漏斗の付属した耐圧反応容器にシクロヘキサン500部及びs-ブチルリチウム4.5部を仕込み、50℃に昇温して、滴下漏斗よりスチレン20部を連続的に仕込み、次いでイソブレン273部を連続的に仕込み、その後にスチレン20部を連続的に仕込んで8時間重合を行った。その後反応系を水素で置換し、ケイソウ土担持ニッケル触媒を20部加えて15kg/cm²の水素圧下、150℃で10時間反応させた。反応生成物をシクロヘキサンで希釈して触媒を濾別し、次いで濾液を減圧下で濃縮乾燥して飽和熱可塑性エラストマー(3)を得た。NMRによりスチレン-水添イソブレン-スチレンの3元ブロック共重合体であることを確認し、スチレン含有量は12.8%であった。またGPCの分析から、スチレンブロックの数平均分子量は7,900、イソブレンブロックの数平均分子量は107,600、全体の数平均分子量は123,400であった。ヨウ素価による水添率は95.6%で、NMRによるベンゼン環の水添率は1.2%であった。メルトフローレートは230℃、2.16kg荷重で0.18g/10分であった。

【0030】飽和熱可塑性エラストマー(4)の製造
攪拌機及び滴下漏斗の付属した耐圧反応容器にブタジエン75部シクロヘキサン500部及びs-ブチルリチウム4.5部を仕込み、50℃に昇温して、滴下漏斗よりスチレン25部を連続的に仕込み、次いでブタジエン75部を連続的に仕込み、その後にスチレン25部を連続的に仕込んで8時間重合を行った。その後反応系を水素

で置換し、ケイソウ土担持ニッケル触媒を20部加えて15kg/cm²の水素圧下、150℃で13時間反応させた。反応生成物を熱キシレンで希釈して触媒を濾別し、次いで濾液を減圧下で濃縮乾燥して飽和熱可塑性エラストマー(4)を得た。NMRにより水添ブタジエンスチレン-水添ブタジエンスチレンの4元ブロック共重合体であることを確認し、スチレン含有量は24.8%であった。またGPCの分析から、スチレンブロックの

数平均分子量は7,700、ブタジエンブロックの数平均分子量は51,000、全体の数平均分子量は117,400であった。ヨウ素価による水添率は93.1%で、NMRによるベンゼン環の水添率は1.7%であった。メルトフローレートは230℃、2.16kg荷重で0.55g/10分であった。

【0031】

【表1】

飽和熱可塑性エラストマー	1	2	3	4
スチレン含有量(重量%)	30.8	31.5	12.8	24.8
スチレン分子量	5400	10300	7900	7700
全分子量	85100	81500	107600	117400
分子量分布	1.12	1.18	1.22	1.28
メルトフローレート (g/10分) (230℃、2.16kg)	75.4	6.50	0.18	0.55

【実施例1～3、比較例1～2】アクリル樹脂、熱可塑性ブロック共重合体をミキサーにて表2に示す組成で混合し、窒素雰囲気下、200℃、200rpmの2軸押出機中に供給、熔融混合した。得られた混合物を射出成形

機で各種試験片に成形して測定した物性を表3に示す。

【0032】

【表2】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
(A)成分	アクリル樹脂* (部)	50	←	70	50	←
(B)成分	飽和熱可塑性 エラストマー (部)	50	←	30	50	←
(B)成分	飽和熱可塑性 エラストマー (種類)	1	2	1	3	4
引張弾性率(kg/cm ²)		1200	4300	11200	13400	14100
引張破断強度(kg/cm ²)		200	230	250	120	90
引張破断伸度(%)		120	100	40	20	10
硬 度	(JIS硬度-A)	88	90			
	(JIS硬度-D)		40	69	75	67
耐油性** (外観目視)		△	○	○	△	△
鉛筆擦傷性		H B	H	H	B	2 B
層間剥離		なし	なし	なし	あり	あり
平均分散粒子径(μm)		≤0.1	≤1	≤1	2.5	4

* アクリル樹脂：パラペットG(クラレ製)

** 耐油性：損傷無 ○>△>× 損傷大

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、アクリル系樹脂と、特定の構造、物性を有する飽和熱可塑性エラストマーを混

合することにより、柔軟性に富み、かつ、加工性、耐候性に優れた、透明感を有する熱可塑性樹脂組成物が提供される。